




# RADIATION IMAGE CONVERSION AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USED THEREFOR

**Patent number:** JP59075200.  
**Publication date:** 1984-04-27  
**Inventor:** TAKAHASHI KENJI; NAKAMURA TAKASHI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C09K11/24; C09K11/465; G21K4/00  
**- european:** C09K11/77N2D; C09K11/77N6; G21K4/00  
**Application number:** JP19820184455 19821022  
**Priority number(s):** JP19820184455 19821022

## Also published as:

 EP0107192 (A1)  
 US4926047 (A1)  
 EP0107192 (B1)

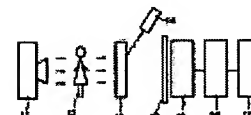
[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59075200  
 Abstract of corresponding document: **US4926047**

A radiation image recording and reproducing method comprising steps of: causing a stimuable phosphor to absorb a radiation having passed through an object or radiated by an object, exposing said stimuable phosphor to an electromagnetic wave having a wavelength within the range of 450-800 nm to release the radiation energy stored therein as light emission, and detecting the emitted light, in which said stimuable phosphor is a divalent europium activated complex halide phosphor having the formula (I):

$$\text{MIIFX.aMIX'.bM'IIX"}^2.\text{cMIIX"}^3.\text{xA.yEu}^{2+}(\text{I})$$
 in which MII is at least one alkaline earth metal selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca; MI is a least one alkali metal selected from the group consisting of Li, Na, K, Rb and Cs; M'II is at least one divalent metal selected from the group consisting of Be and Mg; MIII is at least one trivalent metal selected from the group consisting of Al, Ga, In and Tl; A is at least one metal oxide; X is at least one halogen selected from the group consisting of Cl, Br and I; each of X', X" and X''' is at least one halogen selected from the group consisting of F, Cl, Br and I; a, b and c are numbers satisfying the conditions of  $0 \leq a \leq 2$ ,  $0 \leq b \leq 10$ ,  $0 \leq c \leq 10$  and  $a+b+c \geq 10$ ; and x and y are numbers satisfying the conditions of  $0 < x \leq 0.5$  and  $0 < y \leq 0.2$ , respectively. A radiation image storage panel employed for the method is also disclosed.

MIIFX.aMIX'.bM'IIX"}^2.cMIIX"}^3.xA.yEu^{2+} (I)



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—75200

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 21 K 4/00  
C 09 K 11/465  
H C 09 K 11/24

識別記号

庁内整理番号  
6656—2G  
7215—4H  
7215—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月27日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 放射線像変換方法およびその方法に用いられる放射線像変換パネル

社内

⑯ 発明者 中村隆

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会社  
社内

⑰ 特 願 昭57—184455

⑱ 出 願 昭57(1982)10月22日

⑲ 発明者 高橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

㉑ 代理人 弁理士 柳川泰男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

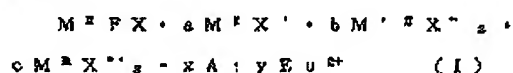
放射線像変換方法および

その方法に用いられる放射線像変換パネル

## 2. 特許請求の範囲

1. 被写像を透過した、あるいは被写像から発せられた放射線を、下記組成式 (I) で表わされる二価のユーロビウム酸塩複合ハロゲン化合物蛍光体に吸収させた後、この蛍光体に450〜800nmの波長領域の電磁波を照射することにより、該蛍光体に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させ、この蛍光を検出することを特徴とする放射線像変換方法。

組成式 (I) :



(ただし、 $M^2$  は Ba、Sr、および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M^1$  は Li、Na、K、Rb、および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種

のアルカリ金属であり； $M^1$  は Be および Mg からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； $M^2$  は Al、Ga、In、および Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；A は金属酸化物であり；X は Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $X'$ 、 $X''$ 、および  $X'''$  は、F、Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a は、 $0 \leq a \leq 2$  の範囲の数値、b は、 $0 \leq b \leq 10^4$  の範囲の数値、c は、 $0 \leq c \leq 10^4$  の範囲の数値、かつ  $a + b + c \geq 10^4$  の範囲の数値であり；x は、 $0 < x \leq 0.5$  の範囲の数値、および y は、 $0 < y \leq 0.2$  の範囲の数値である)

2. 上記組成式 (I) における  $X'$ 、 $X''$  および  $X'''$  がすべて、Br であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

3. 上記組成式 (I) における  $M^1$  が、Na であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もし

## 特開昭59-75200 (2)

くは第2項記載の放射線像変換方法。

4. 上記組成式(I)におけるa, bおよびcが、 $10^{-3} \leq a \leq 0.5$ ,  $0 \leq b \leq 10^{-3}$ , および  $0 \leq c \leq 10^{-3}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

5. 上記組成式(I)におけるAが、Al, Si, O, およびS/Oからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

6. 上記組成式(I)におけるxが、 $10^{-3} \leq x \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

7. 支持体と、この支持体上に設けられた層状性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層の内の少なくとも一層が、下記組成式(I)

3

$b \leq 10^{-3}$ の範囲の数値、cは、 $0 \leq c \leq 10^{-3}$ の範囲の数値、かつ  $a + b + c \geq 10^{-3}$ の範囲の数値であり；xは、 $0 < x \leq 0.5$ の範囲の数値、およびyは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値である)

8. 上記組成式(I)におけるX', X''およびX'''がすべて、Brであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の放射線像変換パネル。

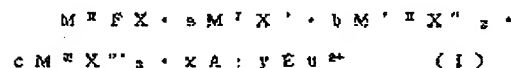
9. 上記組成式(I)におけるM<sup>1</sup>が、Naであることを特徴とする特許請求の範囲第7項もしくは第8項記載の放射線像変換パネル。

10. 上記組成式(I)におけるa, bおよびcが、 $10^{-3} \leq a \leq 0.5$ ,  $0 \leq b \leq 10^{-3}$ , および  $0 \leq c \leq 10^{-3}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第9項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

11. 上記組成式(I)におけるAが、Al, Si, O, およびS/Oからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第10項のいずれかの

で表わされる二価のユーロピウム賦活重合ハロゲン化合物蛍光体を含有することを特徴とする放射線像変換パネル。

組成式(I)：



(ただし、M<sup>1</sup>はBa, Sr, およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M<sup>2</sup>はLi, Na, K, Rb, およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；M<sup>3</sup>はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり；M<sup>4</sup>はAl, Ga, In, およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；Aは金属酸化物であり；XはCl, Br, およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X', X'', およびX'''は、F, Cl, Br, およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは、 $0 \leq a \leq 2$ の範囲の数値、bは、 $0 \leq$

4

項記載の放射線像変換パネル。

12. 上記組成式(I)におけるxが、 $10^{-3} \leq x \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第11項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

3. 発明の詳説を説明

本発明は、放射線像変換方法、およびその方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウム賦活重合ハロゲン化合物層状性蛍光体を使用する放射線像変換方法、およびその方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

従来、放射線像を画像として得る方法としては、銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙(増感スクリーン)とを組合わせた、いわゆる放射線写真法が利用されている。上記従来の放射線写真法にかわる方法の一つとして、たとえば、米国特許第3,859,527号明細書および特開昭55-12143号公報等に記載されているような層状性蛍光体を利用する

5

6

## 特開昭59-75200 (3)

放射線像変換方法が知られている。この方法は、被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を即座に蛍光体に吸収させ、そのうちにこの蛍光体を可視光線、紫外線などの電磁波で時系列的に励起することにより、蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝光）として放出させ、この蛍光を光電的に検出して電気信号を得、この電気信号を画像化するものである。

上記の放射線像変換方法において使用される陽性蛍光体としては、前者の特開昭3、359、527号明細書には、セリウムおよびサマリウム賦活酸化ストロンチウム蛍光体（ $\text{Sr}:\text{Ce}$ 、 $\text{Sr}:\text{Sm}$ ）、ユーロピウムおよびサマリウム賦活酸化ストロンチウム蛍光体（ $\text{Sr}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}:\text{Sm}$ ）、エルビウム賦活二酸化トリウム蛍光体（ $\text{ThO}_2:\text{Er}$ ）、およびユーロピウムおよびサマリウム賦活酸化ランタン蛍光体（ $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ ）等の陽性蛍光体が開示されている。

7

めに、その感度のより一層の向上が望まれている。ただし、放射線の照射対象が特に人体である場合には、感度の向上の程度は必ずしも飛躍的である必要はなく、その程度が大幅でなくとも感度の実質的な向上は、人体に与える影響を考えると大きな意味がある。

従って、本発明は、感度の向上した放射線像変換方法を提供することをその主な目的とするものである。

上記の目的は、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を、特定の二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体に吸収させたのち、この蛍光体に450～800nmの波長の電磁波を照射することにより、該蛍光体に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させ、この蛍光を検出することを特徴とする本発明の放射線像変換方法により達成することができる。

本発明において使用する二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、組成式(1)：

また、後掲の特開昭55-12145号公報には、使用される陽性蛍光体として、アルカリ土類金属型ハロゲン化合物系蛍光体（ $\text{Ba}:\text{x}$ 、 $\text{M}^{\text{I}}:\text{x}$ ） $\text{BX}:\text{yA}$ （ただし、 $\text{M}^{\text{II}}$ は $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zn}$ 、および $\text{Cd}$ のうちの少なくとも一つ、 $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、および $\text{I}$ のうちの少なくとも一つ、 $\text{A}$ は $\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Yb}$ 、および $\text{Er}$ のうちの少なくとも一つ、そして $\text{x}$ は、 $0 \leq \text{x} \leq 0.5$ 、 $\text{y}$ は、 $0 \leq \text{y} \leq 0.2$ である）が開示されている。

上記放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝量で情報量の豊富なX線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影などの直接医療用放射線撮影において利用価値が非常に高いものである。

ところで、上記放射線像変換方法は、上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法においても人体の被曝量を更に低減させるた

8

$$\text{M}^{\text{II}}\text{FX} \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' \cdot b\text{M}^{\text{I}}\text{X}'' \cdot c\text{M}^{\text{II}}\text{X}''' \cdot \text{xA}:\text{yEu}^{\text{II}} \quad (1)$$

（ただし、 $\text{M}^{\text{II}}$ は $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、および $\text{Ca}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $\text{M}^{\text{I}}$ は $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、および $\text{Cs}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； $\text{M}^{\text{I}}\text{X}'$ は $\text{Be}$ および $\text{Mg}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； $\text{M}^{\text{II}}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、および $\text{Tl}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり； $\text{A}$ はlanthanide元素であり； $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、および $\text{I}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $\text{X}'$ 、 $\text{X}''$ 、および $\text{X}'''$ は、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、および $\text{I}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして $a$ は、 $0 \leq a \leq 2$ の範囲の数値、 $b$ は、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ の範囲の数値、 $c$ は、 $0 \leq c \leq 10^{-2}$ の範囲の数値、かつ $a+b+c \geq 10^{-2}$ の範囲の数値であり； $\text{x}$ は、 $0 < \text{x} \leq 0.5$ の範囲の数値および $\text{y}$ は、 $0 < \text{y} \leq 0.2$ の範囲の数値であ

## 特開昭59-75200 (4)

る)を有するものである。

すなわち、本発明者の検討によれば、上記組成式(Ⅰ)で表わされる二価のユーロビウム錯塩複合ハロゲン化物蛍光体は、X線などの放射線を照射したのち450～800nmの波長領域の電磁波で励起すると高輝度の輝光を示すことが見出され、この蛍光体を使用する放射線像変換方法は、従来の放射線像変換方法に比較して高感度であることが判明した。

本発明の放射線像変換方法において、上記組成式(Ⅰ)の蛍光体は、それを含有する放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シートともいう)の形態で用いるのが好ましい。

放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とからなるものである。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面(支持体に通じていない側の表面)には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

11

いは被写体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、450～800nmの波長領域の電磁波(励起光)で励起することにより、輝光(放光)として放射させることができ、この輝光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明は、輝光性蛍光体を利用する放射線像変換方法における輝光性蛍光体として、前記の組成式(Ⅰ)で表わされる二価のユーロビウム錯塩複合ハロゲン化物蛍光体を使用することにより、該放射線像変換方法における感度の顕著な向上を実現するものである。

上記のような高い感度を有する本発明の放射線像変換方法を、組成式(Ⅰ)の輝光性蛍光体を放射線像変換パネルの形態で用いる態様を例にとり第1図に示す概略図を用いて具体的に説明する。

第1図において、11はX線などの放射線発生装置、12は被写体、13は上記組成式(Ⅰ)で

すなわち、本発明の放射線像変換方法は、支持体と、この支持体上に設けられた輝光性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層のうちの少なくとも一層が、前記の組成式(Ⅰ)で表わされる二価のユーロビウム錯塩複合ハロゲン化物蛍光体を含有することを特徴とする放射線像変換パネルを用いて実施するのが望ましい。

上記の放射線像変換パネルの蛍光体層は、粒子状の輝光性蛍光体(前記の組成式(Ⅰ)を有する蛍光体)と、これを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものである。

組成式(Ⅰ)の蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、450～800nmの波長領域の電磁波の照射を受けると輝光を示す性質を有するものである。従って、被写体を透過した、あるいは被写体から送られた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの蛍光体層に吸収され、放射線像変換パネル上には被写体ある

12

表わされる輝光性蛍光体を含有する放射線像変換パネル、14は放射線像変換パネル13上の放射線エネルギーの蓄積像を蛍光として放射させるための励起源としての光源、15は放射線像変換パネル13より放射された蛍光を検出する光電変換装置、16は光電変換装置15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、そして、18は光源14からの反射光を透過させないで放射線像変換パネル13より放射された蛍光のみを透過させるためのフィルターである。

なお、第1図は被写体の放射線透過像を得る場合の例を示しているが、被写体12自身が放射線を発するもの(本明細書においてはこれを被検体という)である場合には、上記の放射線発生装置11は特に設置する必要はない。また、光電変換装置15～画像表示装置17までは、放射線像変換パネル13から蛍光として放射される情報を何らかの形で画像として再生できる他の適当な装置に替えることもできる。

13

-532-

14

## 特開昭59-75200 (5)

図1図に示されるように、被写体12に放射線発生装置11からX線などの放射線を照射すると、その放射線は被写体12をその各部の放射線透過率に比例して透過する。被写体12を透過した放射線は、次に放射線像変換パネル13に入射し、その放射線の強弱に比例して放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収される。すなわち、放射線像変換パネル13上には放射線透過像に相当する放射線エネルギーの蓄積像（一種の潜像）が形成される。

次に、放射線像変換パネル13に光源14を用いて450～800nmの波長領域の電磁波を照射すると、放射線像変換パネル13上に形成された放射線エネルギーの蓄積像は、蛍光として放射される。この放射される蛍光は、放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例している。この蛍光の強弱で構成される光信号を、たとえば、光電子増倍管などの光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によって画像として再生し、画像表示装

置17によってこの画像を表示する。

本発明の放射線像変換方法において、被写体の放射線透過像を得る場合に用いる被写体を照射するための放射線としては、上記放射線がこの放射線の照射を受けた後、さらに上記電磁波で励起された時に輝光発光を示しうるものであればいかなる放射線であってもよく、たとえば、X線、電子線、紫外線など一般によく知られている放射線を用いることができる。また、被検体の放射線像を得る場合に直接に被検体から発せられる放射線は、前述に上記蛍光体に吸収されて輝光発光のエネルギーとなるものであればいかなる放射線であってもよく、その例としてはγ線、α線、β線などの放射線を挙げることができる。

上記のようにして被写体もしくは被検体からの放射線を吸収した蛍光体を励起する電磁波の光種としては、450～800nmの波長領域にバンドスペクトル分布をもつ光を放射する光源のほか、A r イオンレーザー（457.9、488.0、514.5nm等）、He-Neレーザー（

16

632.8nm）、ルビーレーザー（694nm）などの単一波長の光を放射する光源を使用することもできる。特にレーザー光は、単波長調当りのエネルギー密度の高いレーザービームを放射線像変換パネルに照射することができるため、本発明において用いる励起用光源として好ましい。特に好ましいレーザー光はA r イオンレーザーおよびHe-Neレーザー光である。

次に、本発明の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルについて説明する。

この放射線像変換パネルは、前述のように、実質的に支持体と、この支持体上に設けられた前記組成式(I)で表わされる二価のユーロピウム阻酒複合ハロゲン化物蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから構成される。

上記の構成を有する放射線像変換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

まず、本発明において使用する組成式(I)の

16

二価のユーロピウム阻酒複合ハロゲン化物蛍光体について説明する。

上記の組成式(I)の蛍光体は、輝光発光輝度の点から、組成式(I)におけるX'、X''、およびX'''はBrまたはIが好ましく、特にBrが好ましい。M'としては、LiまたはNaが好ましく、特にNaが好ましい。M''としてはBeとMとはほぼ同様の結果を与える。M'''としてはAlまたはGaが好ましい。M'・X'の含有量を表わすa値、M'・X''の含有量を表わすb値、およびM'''・X'''の含有量を表わすc値の好ましい範囲は、それぞれ、 $10^{-4} \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 10^{-4}$ 、および $0 \leq c \leq 10^{-4}$ である。

組成式(I)においてAで表わされる金属酸化物としては、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、およびThO<sub>2</sub>からなる格より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物が好ましい。輝光発光

17

-533-

18

## 特開昭59-75200 (6)

輝度の向上の点から、 $Al_2O_3$ または $SiO_2$ が好ましく、特に $SiO_2$ が好ましい。また、金属酸化物の含有量を変えずに、輝度増光輝度および発光特性の点から、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ の範囲であるのが好ましい。

組成式(1)における二価のユーロピウム原子量を表わす $x$ 値は、 $10^{-4} \leq x \leq 3 \times 10^{-4}$ の範囲である場合に高い輝度増光輝度を得ることができるので好ましい。

本発明において使用する二価のユーロピウム賦活剤ハロゲン化合物蛍光体は、たとえば、次のような製造方法で製造することができる。

所定量のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、金属酸化物原料、および三価のユーロピウム化合物を主成分とする蛍光体原料を用いて、蛍光体原料混合物を調製した後、この蛍光体原料混合物を焼成し、次いで所望により粉碎、分級などを行なう。なお、上記の蛍光体原料混合物を均一な混合物として得るためには、この混合物を水系分散物として調製するのが好ましく、この場合にはその分散

物を乾燥したのち、上記の焼成を行なう。

なお、本発明において使用する二価のユーロピウム賦活剤ハロゲン化合物蛍光体は、特に、次のような製造方法で製造されたものであるのが好ましい。

すなわち、所定量のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、金属酸化物原料、および三価のユーロピウム化合物を主成分とする蛍光体原料を用いて、蛍光体原料混合物を調製した後、この蛍光体原料混合物の焼成を少なくとも二回の焼成工程により行ない、かつ上記金属酸化物原料の少なくとも一部は一回目の焼成工程後に行なうことにより蛍光体を製造する方法である。

上記の二回の焼成工程を含む方法により製造された蛍光体は特に高い輝度増光輝度を示すことが判明している。

次に、蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアガムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニ

19

ル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、およびニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物である。

蛍光体層は、たとえば、次のような方法により支持体上に形成することができる。

まず粒予状の輝度増光体と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に輝度増光体が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、 $n$ -ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素

20

；アセトン、メチルニチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と輝度増光体との割合は、目的とする放射線像読取パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1：1ないし1：100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1：8ないし1：40（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステ

21

—534—

22

## 特開昭59-75200 (7)

アリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ジフェニルなどの磷酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルブチルエチル、グリコール酸ブチルブチルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の薄膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

支持体としては、従来の放射線写真法における感光紙（または増感用スクリーン）の支持体とし

て用いられている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジコンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するビグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。

ただし、放射線像変換パネルの増感記録材料としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が混り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が混り込まれていてもよい。尚、高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

23

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質（解像度、粒状性）を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着剤付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

さらに、本出願人による特開昭57-82431号明細書に記載されているように、得られる画像の解像度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着剤付与層、光反射層、光吸収層、あるいは金属箔などが設けられている場合には、その表面を意味する）には、凹凸が形成されていてもよい。

25

24

上記のようにして支持体上に塗膜を形成した後、塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への放射線蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の膜厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20μmないし1mmとする。ただし、この膜厚は、50ないし500μmとするのが好ましい。

また、放射線蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを結合してもよい。

放射線蛍光体層は一層だけでもよいが、二層以上を重ねてもよい。重ねる場合にはそのうちの少なくとも一層が銀或は（I）の二価のユーロビウム硫酸複合ハロゲン化蛍光体を含有する層

26



特開昭59-75200 (8)

であればよく、パネルの裏面に近い方に向けて順次放射線に対する蛍光効率が高くなるように複数の蛍光体層を積層した構成にしてもよい。また、単層および重層のいずれの場合も、上記蛍光体とともに公知の知風防蛍光体を併用することができる。

そのような公知の知風防蛍光体の例としては、前述の蛍光体のほかに、特開昭55-12142号公報に記載されている  $ZnS : Cu, Pb, BaO \cdot xAl_2O_3 : Eu$  (ただし、 $0.8 \leq x \leq 10$ )、および  $M^2O \cdot xSiO_2 : A$  (ただし、 $M^2$  は  $Mg, Ca, Sr, Zn, Cd$ 、または  $Ba$  であり、 $A$  は  $Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi$ 、または  $Mn$  であり、 $x$  は、 $0.5$  あるいは  $2.5$  である)。

特開昭55-12143号公報に記載されている  $(Ba \cdot xY, Mg \cdot x, Ca \cdot y)FX : aEu$  (ただし、 $X$  は  $Ce$  および  $Bf$  のうちの少なくとも一つであり、 $x$  および  $y$  は、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、かつ  $xy \neq 0$  であり、 $a$  は、 $10^{-2}$

27

子物質を適当な溶媒に溶解して溶液した溶液を蛍光体層の表面に散布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な溶剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3ないし20  $\mu m$  とするのが望ましい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

#### 【実施例1】

弗化バリウム ( $BaF_2$ ) 175.4g および臭化バリウム ( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 333.3g を、アルミナ乳剤を用いて30分間充分に混合し、この混合物を150℃の温度で2時間加熱した。生成した弗化臭化バリウム ( $BaFBr$ ) は、酸化ユーロビウム ( $Eu_2O_3$ ) 0.352g を臭化水素酸 ( $HBr$ ; 47重量%) に溶かし

$a \leq 5 \times 10^{-2}$  である)、および、

特開昭55-12144号公報に記載されている  $LnOX : xA$  (ただし、 $Ln$  は  $La, Y, Gd$ 、および  $Lu$  のうちの少なくとも一つ、 $X$  は  $Ce$  および  $Bf$  のうちの少なくとも一つ、 $A$  は  $Ce$  および  $Tb$  のうちの少なくとも一つ、そして、 $x$  は、 $0 < x < 0.1$  である)。

などを挙げることができる。

通常の放射線像変換パネルにおいては、前述のように支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分

28

子物質を添加し充分に混練した。得られた懸濁液を130℃の温度で2時間減圧乾燥した後、高純度アルミナ製自熱乳鉢を用いて1時間粉砕混合して、弗化臭化バリウムと臭化ユーロビウム ( $BaBr_2$ ) の混合物を得た。この混合物に、臭化ナトリウム 0.617g を添加して混合した。このようにして蛍光体原料混合物を調製した。

この蛍光体原料混合物 100g を取り、石英ボートに充填し、これをチューブ炉に入れて焼成を行なった（一次焼成）。焼成は、3重量%の水素ガスを含む酸素ガスを300  $cm^3$ /分の流量で流しながら900℃の温度で2時間かけて行なった。焼成が完了した後、一次焼成物を炉外に取り出して冷却した。

次に、一次焼成物をアルミナボールミルを用いて20時間粉砕した。得られた一次焼成物の微粉末に二酸化ケイ素 0.1g (弗化臭化バリウム1モルに対して0.0083モルの割合、以下同様) を添加しV型ブレンダーを用いて混合した後、再び石英ボートに充填してチューブ炉に入れ二次焼成を

29

-536-

30

## 特開昭59-75200(9)

行なった。焼成は、一次焼成と同様に水蒸ガスを  
含む窒素ガスを流しながら、600℃の温度で2  
時間行なった。二次焼成後、生成物を缶外に取り  
出し冷却して、粉末状の $\text{SiO}_2$ 含有二価のユー  
ロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0039 \text{ SiO}_2 : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例2】

実施例1において、亜化亜化バリウムと亜化ニ  
ーロピウムの混合物に、臭化ナトリウム0.61  
7gのほかに二酸化ケイ素0.473g (0.0039  
モル) を添加し混合して蛍光体原料混合物の調製  
を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操  
作を行なうことにより、粉末状の $\text{SiO}_2$ 含有二  
価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0078 \text{ SiO}_2 : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例3】

実施例1において、亜化亜化バリウムと亜化ニ  
ーロピウムの混合物に、臭化ナトリウム0.61

31

添加量は、亜化亜化バリウム ( $\text{BaFBr}$ ) 1モ  
ルに対するモル比で表わされている。

第1表

	$\text{SiO}_2$ 添加量		相対輝度
	焼成時	一次焼成後	
実施例1	0	0.0039	140
実施例2	0.0039	0.0039	130
実施例3	0.0039	0	120
比較例1	0	0	100

## 【実施例4】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素  
0.1g (0.0039モル) の代わりに、酸化アルミ  
ニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 0.1g (0.0023モル) を  
添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作  
を行なうことにより、粉末状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有二  
価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0042 \text{ CaO} : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

33

2gのほかに二酸化ケイ素0.473g (0.0039  
モル) を添加し混合して蛍光体原料混合物の調製  
を行なう一方、一次焼成後に二酸化ケイ素を添加  
しないこと以外は、実施例1の方法と同様の操作  
を行なうことにより、粉末状の $\text{SiO}_2$ 含有二価  
のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0059 \text{ SiO}_2 : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

## 【比較例1】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素  
を添加しないこと以外は実施例1の方法と同様の  
操作を行なうことにより、粉末状の二価のユー  
ロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

次に、実施例1～3および比較例1で得られた  
各々の蛍光体に待電圧80KVPのX線を照射し  
たのち、He-Neレーザ光 (波長632.8  
nm) で励起して、それら蛍光体の輝度光強度  
を測定した。

その結果を第1表に示す。ただし、 $\text{SiO}_2$ の

32

$\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0023 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例5】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素  
0.1g (0.0039モル) の代わりに、酸化マグネ  
シウム ( $\text{MgO}$ ) 0.1g (0.0058モル) を添加  
すること以外は、実施例1の方法と同様の操作を  
行なうことにより、粉末状の $\text{MgO}$ 含有二価のユ  
ーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0058 \text{ MgO} : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例6】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素  
0.1g (0.0039モル) の代わりに、酸化カルシ  
ウム ( $\text{CaO}$ ) 0.1g (0.0042モル) を添加す  
ること以外は実施例1の方法と同様の操作を行な  
うことにより、粉末状の $\text{CaO}$ 含有二価のユー  
ロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.003 \text{ NaBr} \cdot 0.0042 \text{ CaO} : 0.001 \text{ Eu}^{2+}$ ) を得た。

34

特開6359-75200 (10)

次に、実施例4～6で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVのX線を照射したのち、He-Neレーザ光（波長632.8nm）で励起して、それらの蛍光体の輝度発光強度を測定した。

その結果を第2表に示す。また、第2表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。ただし、金属酸化物の添加量はBaFBr 1モルに対するモル比で表わされている。

第2表

	金属酸化物とその 添加量（一次焼成後）		相対輝度
実施例4	$Al_2O_3$	0.0023	135
実施例5	MgO	0.0058	120
実施例6	CaO	0.0042	120
比較例1		0	100

【実施例7】

35

管電圧80KVのX線を照射したのち、He-Neレーザ光（波長632.8nm）で励起して、それらの蛍光体の輝度発光強度を測定した。

その結果を第3表に示す。また、第3表には、実施例1の蛍光体についての結果も併記した。ただし、金属ハロゲン化物の添加量は、BaFBr 1モルに対するモル比で表わされている。

第3表

	金属ハロゲン化物 とその添加量		相対輝度
実施例7	BeBr <sub>2</sub>	0.003	120
実施例8	AlBr <sub>3</sub>	0.003	120
実施例1	NaBr	0.003	145

【実施例9】

実施例1で得られたSiO<sub>2</sub>含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaFBr・0.003NaBr・0.0039SiO<sub>2</sub>：0.001

37

実施例1において、弗化炭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に臭化ナトリウム0.617gの代わりに、臭化バリウム1.01gを添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSiO<sub>2</sub>含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaFBr・0.003BeBr<sub>2</sub>・0.0039SiO<sub>2</sub>：0.001Eu<sup>3+</sup>）を得た。

【実施例10】

実施例1において、弗化炭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に臭化ナトリウム0.617gの代わりに、臭化アルミニウム1.60gを添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSiO<sub>2</sub>含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaFBr・0.002AlBr<sub>3</sub>・0.0039SiO<sub>2</sub>：0.001Eu<sup>3+</sup>）を得た。

次に、実施例7および8で得られた各蛍光体に

38

Bu<sup>+</sup>）の粒子と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝酸紙11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体を分散状態で含有する分散液を調製した。次に、この分散液に硝酸トリクレジル、n-ブタノール、そしてメチルエチルケトンを添加したのち、プロペラミキサーを用いて充分に搅拌均匀して、蛍光体が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体との割合が1：10、粘度が25～35P.S（25℃）の塗布液を調製した。

次に、ガラス板上に水平に置いた二酸化チタン塗布済みポリエチレンテレフレートシート（支持体、厚み：250μm）の上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に厚みが300μmの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテレ

38

特開昭59-75200 (11)

フタレートの透明フィルム（厚み：12μm、ポリエステル系接着剤が付与されているもの）を被覆剤側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

#### 【比較例2】

実施例9において、脚形蛍光体として、SiO<sub>2</sub>含有二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の代わりに、二価のユーロビウム賦活複合臭化バリウム蛍光体（BaEBBr：0.001Eu<sup>2+</sup>）を用いること以外は、実施例9の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルに、管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザ光（632.8nm）で励起して、それらパネルの感度を測定した。

各々の放射線像変換パネルについて得られた結

果を第4表に示す。

第4表

相対感度	
実施例9	100
比較例2	70

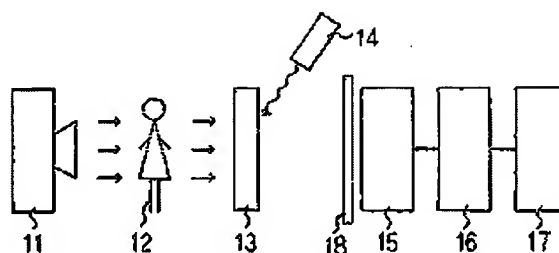
#### 4. 図簡の簡単な説明

第1図は、本発明の放射線像変換方法の概略を示す説明図である。

- 11：放射線発生装置
- 12：被写体
- 13：放射線像変換パネル
- 14：光鏡
- 15：光電変換装置
- 16：画像再生装置
- 17：画像表示装置
- 18：フィルター

39

40



第1図